



INPI
INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1012834-4

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1012834-4

(22) Data do Depósito: 19/05/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 06/03/2018

(51) Classificação Internacional: C08K 3/00; C08K 5/00; C08K 5/5419; C08L 75/04; H01B 7/295.

(30) Prioridade Unionista: EP 09162174.8 de 08/06/2009.

(54) Título: COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA RETARDANTE DE CHAMA, USO DA COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA RETARDANTE DE CHAMA, E, CONSTRUÇÃO DE FIO E DE CABO

(73) Titular: HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC. Endereço: 500 Huntsman Way, Salt Lake City, Utah 84108, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: ANJA VANHALLE; HUGO VERBEKE; SANDRA MARIE LOUISE MEYNEN.

(87) Publicação PCT: WO 2010/142519 de 16/12/2010

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 19/05/2010, observadas as condições legais

Expedida em: 05/11/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA RETARDANTE DE CHAMA, USO DA COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA RETARDANTE DE CHAMA, E, CONSTRUÇÃO DE FIO E DE CABO

[1] Esta invenção refere-se a composições termoplásticas retardantes de chama, de preferência, a composições termoplásticas de poliuretano (TPU) úteis para aplicações em que é desejável alto desempenho de retardante de chama, tais como aplicações em fio e cabo, filme insuflado, aplicações de moldagem e similares.

[2] Poliuretano termoplasticamente processável – que será denominada TPU a seguir – é um material que foi provado ser bem sucedido como um material para blindagem na indústria de cabos devido a suas excelentes propriedades. O material é altamente resistente à abrasão, possui alta estabilidade térmica e pode ser tornado resistente à chama para se extinguir por adição de certos materiais. As blindagens para cabo feitas de poliuretano exibem resistência a corte, a rasgamento inicial e a propagação de rasgamento. Além disso, poliuretano é ou pode ser formulada para ser resistente a ozônio, micróbios, óleos e radiação de alta energia. Os cabos equipados com uma blindagem de poliuretano são extremamente flexíveis e podem suportar altos números de ciclos de flexão sobre raios rígidos.

[3] No entanto, a TPU possui uma característica principalmente indesejável pelo fato de que ela forma uma massa fundida relativamente fina a temperaturas elevadas. No caso de incêndio, isto tem o efeito de que o material líquido goteja e o cerne do cabo desse modo é exposto. A temperaturas extremamente altas, os materiais adicionados para melhorar a resistência à chama são frequentemente inadequados e o material que queima ou está quente goteja e, sob algumas circunstâncias, provoca a combustão de outro material, desse modo provocando uma rápida expansão do incêndio.

[4] A DE 3444500 divulga um cabo dificilmente inflamável em que pelo menos a camada externa da blindagem do cabo consiste em um

poliuretano totalmente ou parcialmente reticulado. O poliuretano reticulado forma um envoltório fechado, resistente à chama, que não goteja sob a ação de chamas e desse modo não permite subsequentemente que as camadas de suporte na construção do cabo fundam na chama. O inconveniente, no entanto, é que a reticulação por irradiação é uma etapa separada do processo e os sistemas de reticulação por irradiação estão sujeitos a requisitos particularmente altos, o que aumenta os custos de produção. Outro inconveniente é que o poliuretano reticulado não pode ser reciclada e o seu descarte é oneroso.

[5] A US 2002/0072554 descreve uma mistura de polímero resistente à chama, particularmente para a blindagem de cabos e de condutores, que compreende poliuretano, cargas e aditivos e 1 a 10, de preferência de 3 a 7 partes de polissiloxano, que contém grupos funcionais metacrilato e/ou epóxi, por 100 partes em peso do poliuretano resistente à chama. Esta mistura de polímeros pode ser processada termoplasticamente e não goteja em caso de incêndio.

[6] No entanto, a adição de polissiloxano nas quantidades descritas na US 2002/0072554 possui um efeito negativo sobre as propriedades de retardamento da mistura de polímeros.

[7] É um objetivo da presente invenção fornecer uma mistura de polímero resistente à chama, que pode ser processada termoplasticamente, não goteja em caso de incêndio e possui excelente retardamento de chama.

[8] É outro objetivo da presente invenção obter uma composição de TPU que possa ser usada como um isolante para cabo ou com uma camisa em uma construção de fio e cabo e passa no teste de incêndio UL VW-I (UL 1581).

[9] Estes e outros objetivos são alcançados pelo fornecimento de uma composição termoplástica que compreendem pelo menos um polímero termoplástico, de preferência polímero de poliuretano termoplástico (TPU) e

pelo menos um retardante de chama juntamente com polissiloxano modificado em uma quantidade de menos do que 1 % em peso baseado na composição total, de preferência desde 0,1 até 0,9 % em peso mais preferivelmente de 0,25 a 0,75 % em peso e mais preferivelmente ainda de 0,3 a 0,75 % ou até mesmo de 0,5 a 0,75 % em peso.

[10] O polissiloxano usado na presente invenção é modificado pela introdução, de preferência na extremidade da cadeia principal, de grupos funcionais tais como vinila, metacrilato e/ou epóxi. De preferência o polissiloxano, de preferência o polidimetilssiloxano (PDMS) é modificado com grupos vinila que estão de preferência presentes em uma proporção de 1 grupo vinila por 250 a 10000 grupos siloxanos.

[11] Tipicamente o peso molecular da cadeia principal de polissiloxano permanece entre 200.000 e 600.000, com uma preferência para a extremidade superior da faixa de peso molecular para obter outros benefícios tal como menor ou nenhuma migração, menos deslizamento da rosca, liberação melhorada, menor coeficiente de atrito, menos problemas de pintura e de impressão e uma faixa mais ampla de capacidades de desempenho.

[12] O polissiloxano modificada de preferência possui uma viscosidade maior do que 30.000 cPs; de preferência ele é até mesmo sólido.

[13] Exemplos de polissiloxanos modificados adequados comercialmente disponíveis para uso na presente invenção incluem desde Dow Corning: Sylgard 184, Silastic T-2 e DC 3-4939; da Gelest Inc.: DMS-V31S15, DMS-V46, DMS-V35, DMS-V35R, DMS-V33, DMS-V52, DMS-V31, DMS-V25R, DMS-V41 e DMS-V42; da Wacker: Genioplast Pellets S, Genioplast S-L5.4 e PA 445503 VP; da ABCR GmbH: AB129589, AB109359, AB109362, AB109360, AB128873, AB109361, AB109358, AB146372, AB127688, AB252404, AB127688, AB1 16650 e AB109409; da Andisil: polímero Nanocone VN, Nanocone XP, Andisil VDM 500, Andisil

VS 6, VS 1000, VS 2000, VS 4000, VS 5000, VS 10000, VS 20000, VS 65000, VS 80000, VS 100000, VS 165000, Andiform ClOO, Andiform C 106, Andiform C300, Andiform ClOOO e Andiform C1300; da Silicones Inc.: XP-540A e XP-540B.

[14] Uma quantidade mínima deste polissiloxano modificado é necessária para evitar o gotejamento porém usando uma quantidade maior do que 1 % em peso faz com que a o retardamento de chama seja prejudicado.

[15] No caso de incêndio, a composição termoplástica de acordo com a invenção forma uma camada de crosta, que evita que o material fundido em combustão goteje. Esta crosta possui propriedades isolantes térmicas que evitam o aquecimento acelerado do material sob a ação das chamas.

[16] A composição termoplástica também contém retardantes de chama convencionais conhecidos na técnica, tais como melamina, fosfato de melamina, polifosfato de melamina, cianurato de melamina, borato de melamina, outros derivados de melamina, fosfato orgânicos tais como fosfatos de triarila, alcoóis polihídricos tais como pentaeritritol e dipentaeritritol, fosfonatos orgânicos, sais de ácidos fosfínicos ((di) fosfinatos) e misturas dos mesmos. Algumas misturas irão fornecer efeito sinérgico como descrito na técnica anterior.

[17] Cargas minerais podem ser usadas como retardantes de chama da mesma forma; de modo geral então é necessária uma maior quantidade de retardante de incêndio. Exemplos de tais retardantes de incêndio minerais incluem hidróxidos tais como hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio, hidróxido de alumínio e hidróxido de zinco.

[18] A quantidade total de retardante de chama usado na composição termoplástica é de modo geral de desde 2 até 70 % em peso, de preferência de desde 10 até 60 % em peso.

[19] De acordo com uma modalidade da invenção é usada uma

mistura de retardantes de chama, a dita mistura contendo fosfinatos (por exemplo, fosfinato de alumínio, fosfinato de cálcio, fosfinato de zinco), sinergistas que contêm nitrogênio (por exemplo, cianurato de melamina, benzoguanamina, isocianurato de tris (hidroxietila), alantoína, glicolurila, cianurato de uréia, dicianodiamida, guanidina) e compostos contendo fósforo-nitrogênio (por exemplo, polifosfato de melamina, difosfato de melamina, pirofosfato de dimelamina, polifosfato de melam, polifosfato de melon, polifosfato de melem), como descrito na EP 1568731 aqui incorporado como referência. Uma mistura particularmente preferida contém 15 a 80 % em peso de um sal (di) fosfínico e 10 a 75 % em peso, de preferência de 10 a 40 % em peso de um sinergisto que contém nitrogênio e 10 a 75 % em peso, de preferência 10 a 40 % em peso retardante de chama de fósforo / nitrogênio.

[20] Em uma modalidade preferida a composição termoplástica também compreende cargas minerais não retardantes de incêndio tais como certos óxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estanatos, óxido hidróxidos mistos, óxido hidróxido carbonatos, hidróxido silicatos ou hidróxido boratos ou uma mistura destas substâncias. Para fins de exemplo, pode ser feito uso de óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de alumínio, óxido de manganês, óxido de estanho, boehmita, dihidrotalcita, hidrocalumita ou carbonato de cálcio. Os compostos preferidos são silicatos e hidróxido silicatos. Estas cargas são habitualmente adicionadas em quantidades de entre 1 a 20 % em peso baseado em uma composição termoplástica, de preferência entre 1 e 10 % em peso.

[21] A adição de tal carga mineral nas quantidades descritas acima fornece efeito anti gotejamento mais eficiente.

[22] O polímero termoplástico usado nesta invenção pode ser qualquer polímero termoplástico convencional que seja conhecido na técnica tais como polilactonas, policarbonatos, polissulfonas, poliéteres, policetonas, poliamidas, poliésteres, poli (óxidos de arileno), poli (sulfetos de arileno),

polieterimidas, (co) polímeros de vinila, polímeros acrílico, poliolefinas e poliuretanos.

[23] De preferência entretanto é usada um poliuretano termoplástico (TPU). O polímero TPU é de modo geral preparado pela reação com um intermediário tal como um poliéster com terminação hidróxi 1, um poliéter com terminação hidroxila, um policarbonato com terminação hidroxila, ou mistura dos mesmos, com um ou mais extensores de cadeia, todos sendo bem conhecidos dos peritos na técnica.

[24] O intermediário poliéster com terminação hidroxila é de modo geral um poliéster linear que possui um peso molecular médio em número (Mn) de desde aproximadamente 500 até aproximadamente 10000, desejavelmente de desde aproximadamente 700 até aproximadamente 5000 e de preferência de desde aproximadamente 700 até aproximadamente 4000, um número de ácido de modo geral menor do que 1,3 e de preferência menor do que 0,8. O peso molecular é determinado por ensaio dos grupos terminais funcionais e está relacionado ao peso molecular médio em número. Os polímeros são produzidos por (1) uma reação de esterificação de um ou mais glicóis com um ou mais ácidos ou anidridos dicarboxílicos ou (2) por reação de transesterificação, isto é, a reação de um ou mais glicóis com ésteres de ácidos dicarboxílicos. As proporções molares de modo geral em excesso de mais do que um mol de glicol para ácido são preferidos de modo a obter cadeias lineares que possuem uma preponderância de grupos hidroxila terminais. Os intermediários poliéster adequados também incluem várias lactonas tal como policaprolactona tipicamente obtida partindo da caprolactona e um iniciador bifuncional tal como dietileno glicol.

[25] Os ácidos dicarboxílicos do poliéster desejado podem ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos ou combinações dos mesmos. Os ácidos dicarboxílicos adequados que podem ser usados sozinhos ou em misturas de modo geral possuem um total de desde 4 a 15 átomos de carbono e incluem:

ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebáico, dodecanodióico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico e similares. Também podem ser usados anidridos dos ácidos dicarboxílicos acima tais como anidrido ftálico, anidrido tetrahydroftálico ou similares. O ácido adípico é o ácido preferido. Os glicóis que são reagidos para formar um poliéster intermediário desejável podem ser alifáticos, aromáticos ou combinações dos mesmos e possuem um total de desde 2 a 12 átomos de carbono e incluem etileno glicol, 1, 2-propanodiol, 1, 3-propanodiol, 1, 3-butanodiol, 1, 4-butanodiol, 1, 5-pentanodiol, 1, 6-hexanodiol, 2, 2-dimetil-1, 3-propanodiol, 1, 4-ciclohexanodimetanol, decametileno glicol, dodecametileno glicol e similares. O 1, 4-butanodiol é o glicol preferido.

[26] Os intermediários poliéter com terminação hidroxila são poliéter polióis derivados de um diol ou de um poliol que possui um total de desde 2 até 15 átomos de carbono, de preferência um alquil diol ou glicol que é reagido com um éter que compreende um óxido de alquilenos que possui de 2 a 6 átomos de carbono, tipicamente óxido de etileno ou óxido de propileno ou misturas dos mesmos. Por exemplo, o poliéter hidroxila funcional pode ser produzido primeiro por reação de propileno glicol com óxido de propileno seguir por reação subsequente com óxido de etileno. Os grupos hidroxila primários que resultam de óxido de etileno são mais reativos do que os grupos hidroxila secundários e desse modo são preferidos. Os poliéter polióis comerciais úteis incluem poli (etileno glicol) que compreende o óxido de etileno reagido com etileno glicol, poli (propileno glicol) que compreende óxido de propileno reagido com propileno glicol, poli (tetrametil glicol) (PTMG) que compreende água reagida com tetrahydrofurano (THF). O politetrametileno éter glicol (PTMEG) é o intermediário poliéter preferido. Os poliéter polióis também incluem adutos de poliamida de um óxido de alquilenos e podem incluir, por exemplo, o aduto de etilenodiamina que compreende o produto da reação de etilenodiamina e óxido de propileno, o

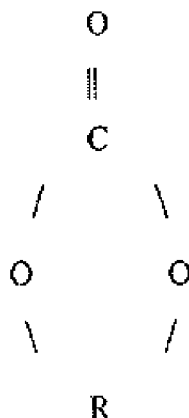
aduto de dietilenotriamina que compreende o produto da reação de dietilenotriamina com óxido de propileno e poliéter polióis similares do tipo poliamida. Os copoliéteres também podem ser utilizados na presente invenção. Os copoliéteres típicos incluem o produto da reação de THF e óxido de etileno ou de THF e óxido de propileno. Os vários intermediários poliéter de modo geral possuem um peso molecular médio em número (M_n), como determinado por ensaio dos grupos terminais funcionais que é uma média do peso molecular, de desde aproximadamente 500 até aproximadamente 10.000, desejavelmente de desde aproximadamente 500 até aproximadamente 5000 e de preferência de desde aproximadamente 700 até aproximadamente 3000.

[27] Os intermediários policarbonatos com terminação hidroxila podem ser preparados por reação de um glicol com um carbonato.

[28] A US 4131731 é aqui incorporada como referência para sua divulgação de policarbonatos com terminação hidroxila e sua preparação. Tais policarbonatos são lineares e possuem grupos terminais hidroxila com exclusão essencial de outros grupos terminais. Os reagentes essenciais são glicóis e carbonatos. Os glicóis adequados são selecionados entre dióis cicloalifáticos e alifáticos que contenham de 4 a 40 e de preferência de 4 a 12 átomos de carbono e entre polioxiálquilenos glicóis que contenham de 2 a 20 grupos alcóxi por molécula com cada grupo alcóxi que contém de 2 a 4 átomos de carbono. Os dióis adequados para uso na presente invenção incluem dióis alifáticos que contêm de 4 a 12 átomos de carbono tais como butanodiol-1, 4, pentanodiol-1, 4, neopentil glicol, hexanodiol-1, 6, 2, 2, 4-trimetilhexanodiol-1, 6, decanodiol-1, 10, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado e ciclodióis alifáticos tais como ciclohexanodiol-1, 3, dimetilciclohexano-1, 4, ciclohexanodiol-1, 4, dimetilciclohexano-1, 3, 1, 4-endometileno-2-hidróxi-5-hidroximetil ciclohexano e polialquilenos glicóis. Os dióis usados na reação podem ser um único diol ou uma mistura de

dióis dependendo das propriedades desejadas no produto acabado.

[29] Os carbonatos adequados são selecionados entre carbonatos de alquilenos compostos de um anel com 5 a 7 elementos que possui a fórmula geral a seguir:



em que R é um radical saturado divalente que contém 2 a 6 átomos de carbono lineares. Os carbonatos adequados para uso neste caso incluem carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1, 2-propileno, carbonato de 1, 2-butileno, carbonato de 2, 3-butileno, carbonato de 1 etileno, carbonato de 1, 3-pentileno, carbonato de 1, 4-pentileno, carbonato de 2, 3-pentileno e carbonato de 2, 4-pentileno.

[30] Também são adequados os carbonatos de dialquila, carbonatos cicloalifáticos e carbonatos de diarila. Os carbonatos de dialquila podem conter 2 a 5 átomos de carbono em cada grupo alquila e exemplos específicos dos mesmos são carbonato de dietila e carbonato de dipropila. Os carbonatos cicloalifáticos, especialmente os carbonatos dicicloalifáticos, podem conter de 4 a 7 átomos de carbono em cada estrutura cíclica e pode haver uma ou duas de tais estruturas. Quando um grupo for cicloalifático, o outro pode ser alquila ou arila. Por outro lado, se um grupo for arila, o outro pode ser alquila ou cicloalifático. Exemplos preferidos de carbonatos de diarila, que podem conter 6 a 20 átomos de carbono em cada grupo arila, são carbonato de difenila, carbonato de ditolila e carbonato de dinaftila.

[31] A reação é realizada por reação de um glicol com um

carbonato, de preferência um carbonato de alquilenos na faixa molar de 10 : 1 até 1 : 10, porém de preferência 3 : 1 até 1 : 3 a uma temperatura de 100 °C a 300 °C e a uma pressão na faixa de 0,1 até 300 mm de Hg na presença ou na ausência de um catalisador de intercâmbio de éster, enquanto ocorre a remoção de glicóis de baixo ponto de ebulição por destilação. Mais especificamente, os policarbonatos com terminação hidroxila são preparados em dois estágios. No primeiro estágio, um glicol é reagido com um carbonato de alquilenos para formar um policarbonato com terminação hidroxila de baixo peso molecular. O glicol de ponto de ebulição mais baixo é removido por destilação a 100 °C até 300 °C, de preferência a 150 °C até 250 °C, sob uma pressão reduzida de 10 a 30 mm Hg, de preferência 50 até 200 mm de Hg. Uma coluna de fracionamento é usada para separar o subproduto glicol da mistura da reação. O subproduto glicol é retirado pelo topo da coluna e o carbonato de alquilenos e o reagente glicol que não reagiram são retornados para o reator como refluxo. Uma corrente de gás inerte ou um solvente inerte pode ser usada para facilitar a remoção de subproduto glicol enquanto ocorre a formação. Quando a quantidade de subproduto glicol obtido indica que o grau de polimerização do policarbonato com terminação hidroxila está na faixa de 2 a 10, a pressão é gradualmente reduzida até 0,1 a 10 mm de Hg e o glicol e o carbonato de alquilenos que não reagiram são removidos. Isto marca o início do segundo estágio da reação durante o qual o policarbonato com terminação hidroxila de baixo peso molecular é condensado por eliminação por destilação do glicol enquanto este é formado a 100 °C até 300 °C, de preferência de 150 °C até 250 °C e a uma pressão de 0,1 a 10 mm de Hg até que seja atingido o peso molecular desejado do policarbonato com terminação hidroxila. O peso molecular (M_n) dos policarbonatos com terminação hidroxila pode variar de desde aproximadamente 500 até aproximadamente 10.000 porém em uma modalidade preferida, este estará na faixa de 500 a 2500.

[32] Os glicóis extensores adequados (isto é, extensores de cadeia) são glicóis alifáticos inferiores ou glicóis de cadeia curta que possuem desde aproximadamente 2 até aproximadamente 10 átomos de carbono e incluem, por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, 1, 4-butanodiol, 1, 6-hexanodiol, 1, 3-butanodiol, 1, 5-pentanodiol, 1, 4-ciclohexanodimetanol, hidroquinona di (hidroxietil) éter, neopentilglicol e similares, com o 1, 4-butanodiol e o hidroquinona di (hidroxietil) éter sendo preferidos.

[33] O polímero de TPU desejado usado na composição de TPU desta invenção é obtido de modo geral partindo dos intermediários mencionados acima tal como um poliéster, poliéter ou policarbonato com terminação hidroxila, de preferência poliéter, que é reagido ainda com um poliisocianato, de preferência um diisocianato, juntamente com extensor glicol desejavelmente em um processo em uma única etapa ou co reação simultânea de intermediário poliéster, policarbonato ou poliéter, diisocianato e extensor glicol para produzir um polímero linear de TPU de alto peso molecular. A preparação do macroglicol é de modo geral bem conhecida na técnica e qualquer método adequado pode ser usado. O peso médio (Mw) do polímero TPU é de modo geral de aproximadamente 80.000 até 800.000 e de preferência desde aproximadamente 90.000 até aproximadamente 450.000 Daltons. A quantidade equivalente em peso de diisocianato para a quantidade equivalente em peso total de componentes que contêm hidroxilas, que é o poliéster, poliéter ou policarbonato com terminação hidroxila e extensor de cadeia glicol, é tipicamente de desde aproximadamente 0,95 até aproximadamente 1,10, desejavelmente de desde aproximadamente 0,96 até aproximadamente 1,02 e de preferência de desde aproximadamente 0,97 até aproximadamente 1,005.

[34] Os diisocianatos adequados incluem diisocianatos aromáticos tais como 4, 4'-metilenobis-(fenil isocianato) (MDI), diisocianato de m-

xilileno (XDI), fenileno-1, 4-diisocianato, naftaleno-1, 5-diisocianato, difenilmetano-3, 3'-dimetóxi-4, 4'-diisocianato e diisocianato de tolueno (TDI), assim como diisocianatos alifáticos tal como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexila (CHDI), decano-1, 10-diisocianato e dicitclohexilmetano-4, 4'-diisocianato. O diisocianato mais preferido é o 4, 4'-metilenobis (isocianato de fenila), isto é, MDI.

[35] Em um processo de polimerização em uma única etapa que de modo geral ocorre in situ, ocorre uma reação simultânea entre os três componentes, isto é, um ou mais intermediários, um ou mais poliisocianatos e um ou mais extensores de cadeia, com a reação de modo geral sendo iniciada a temperaturas de desde aproximadamente 100 °C até aproximadamente 120 °C. Contanto que a reação seja exotérmica, a temperatura da reação geralmente aumenta até aproximadamente 220 °C - 250°C. Em um exemplo de modalidade, o polímero TPU pode ser pelletizado depois da reação. O polissiloxano modificado, os componentes, retardantes de chama e opcionalmente as cargas podem ser incorporadas às pelotas de polímero de TPU para formar a composição de retardante de chama da presente invenção em um processo subsequente.

[36] Outros aditivos além do polissiloxano modificado, podem ser usados retardantes de chama e cargas nas composições termoplásticas desta invenção. Aditivos tais como estabilizadores, lubrificantes, colorantes, antioxidantes, antiozonatos, estabilizadores para luz, estabilizadores para UV similares podem ser usados em quantidades de desde 0 até 5 % em peso da composição termoplástica, de preferência desde 0 até 2 % em peso.

[37] O polímero termoplástico, o polissiloxano modificado, o retardante de chama e outros aditivos podem ser misturados por qualquer meio conhecido dos peritos na técnica. Se for usado um polímero de TPU pelletizado, o polímero pode ser fundido a uma temperatura de em torno de 150 °C até 215 °C, de preferência de desde aproximadamente 160 até 190 °C

e mais preferivelmente de desde aproximadamente 170 até 180 °C. A temperatura em particular usada vai depender do polímero de TPU em particular usado, como é bem entendido por aqueles peritos na técnica. O polímero de TPU e os componentes de retardantes de chama são mesclados para formar uma mistura física íntima. A mesclagem pode ocorrer em qualquer dispositivo para misturação comumente usado capaz de fornecer misturação por cisalhamento, porém é de preferência usada uma extrusora de parafuso duplo que possua múltiplas zonas de aquecimento com múltiplos orifícios para alimentação para o processo de mesclagem e fusão, isto é, de composição.

[38] O polímero de TPU, polissiloxano modificado, retardante de chamas e outros aditivos podem ser pré mesclados antes da adição à extrusora para composição em diferentes correntes e em diferentes zonas da extrusora.

[39] Em uma modalidade alternativa, o polímero de TPU não é pelletizado antes da adição do polissiloxano modificado e outros aditivos. Ao contrário, o processo para formação da composição termoplástica retardante de chama de poliuretano da presente invenção é um processo contínuo in situ. Os ingredientes para formar o polímero termoplástico de poliuretano são adicionados a um reator, tal como uma extrusora de parafuso duplo como apresentado antes. Durante ou depois da formação do polímero termoplástico de poliuretano, o polissiloxano modificado, retardante de chamas e opcionalmente outros aditivos podem ser adicionados ou medidos e introduzidos na extrusora em diferentes correntes e/ou epóxi em diferentes zonas da extrusora para formar a composição termoplástica de poliuretano.

[40] A composição de TPU resultante pode sair da matriz da extrusora em um estado fundido e 1 pelletizada e armazenada para uso posterior na fabricação de artigos acabados. Os artigos acabados podem compreender peças moldadas por injeção. Outros artigos acabados podem compreender perfis e folhas extrusados.

[41] A composição termoplástica da presente invenção pode ser utilizada em qualquer aplicação onde é desejável um alto desempenho de retardante de chama. Em particular ela pode ser utilizada como isolante condutor ou como uma camisa para cabo como apresentado com mais detalhe a seguir.

[42] As composições de TPU divulgadas, por causa de suas propriedades retardantes de chama, de resistência à abrasão e de boa resistência à tração, são particularmente adequadas para uso como camisa para condutores elétricos em aplicações em construção de fios e de cabos, tais como camisa para cabo blindado, equipamento robótico industrial, cabo com blindagem não metálica, cabos para bomba em poço profundo e outros conjuntos condutores múltiplos e artigos de consumo.

[43] Uma construção típica para fios e cabos terá pelo menos um e tipicamente terá múltiplos condutores elétricos, habitualmente de 2 a 8 condutores, tais como fios de cobre. Cada condutor será tipicamente revestido, normalmente por extrusão, com uma fina camada de isolamento polimérico que pode ser de cloreto de polivinila, de polietileno, de polietileno reticulado, polímeros de fluorocarboneto ou da composição de TPU da presente invenção. Os múltiplos condutores isolados podem estar envolvidos com metal, com uma fibra de vidro ou com outro artigo têxtil não inflamável. Os múltiplos condutores podem então ser envolvidos em um material para camisa (isto é, a composição de TPU desta invenção) para proteger os condutores elétricos. É necessário para isto que este material de camisa seja resistente à chama no caso em que ocorra um incêndio.

[44] Os tipos de construções de fios e de cabos que são os mais adequadas para a utilização de uma camisa feita com as composições de TPU da presente invenção estão detalhadas no padrão UL-1581. O padrão UL-1581 contém detalhes específicos dos condutores, do isolamento, das camisas e de outros revestimentos e dos métodos de preparação de amostra, de seleção

e do condicionamento do corpo de prova e da medida e do cálculo que são necessários em padrões para Fios e Cabos Isolados Termorrígidos (UL-44), Fios e Cabos Isolados Termorrígidos (UL-83), Cordão Flexível e Fio para Aparelho de Iluminação (UL-62) e Fios para Entrada de Serviço (UL-854) e UL 758.

[45] A composição de TPU da presente invenção não apenas passa em todos os testes de retardamento de incêndio mencionados acima para construções de fio e de cabo, mas também em todos os testes convencionais para outras aplicações de retardante de chama tal como UL94.

[46] O desempenho em incêndios de uma construção de fios e de cabos podem ser influenciado por muitos fatores, com a camisa sendo um fator. A inflamabilidade do material isolante também pode afetar o desempenho em incêndios da construção de fios e de cabos, assim como de outros componentes internos, tais como envoltórios de papel, cargas e similares.

[47] Exemplos de modalidades de construções de fio e de cabo são obtidos por extrusão da composição de TPU sobre um feixe de condutores isolados para formar uma camisa ao redor dos condutores isolados. A espessura da camisa depende dos requisitos da aplicação de uso final desejado. A espessura típica da camisa é de desde aproximadamente 0,25 mm até 5 mm e mais típico de desde aproximadamente 0,5 mm até aproximadamente 1,5 mm.

[48] As composições de TPU podem ser moldadas por extrusão para formar a camisa. Habitualmente, a composição de TPU está na forma de pelotas para fácil alimentação para a extrusora. Este método é o mais comum pois a composição de TPU não é normalmente obtida pelo mesmo partido que constitui a construção de fio e de cabo. No entanto, de acordo com um exemplo de modalidade da invenção, a camisa para fio e cabo podia ser extrusada diretamente da composição da extrusora sem passar pela etapa

separada de pelotização da composição de TPU. Este processo em uma etapa de composição /extrusão eliminaria uma etapa da história térmica da composição de TPU.

[49] A invenção é ilustrada porém não limitada pelos exemplos a seguir.

[50] Nestes exemplos são usados os seguintes ingredientes:

- TPU: Irogran A 85P, comercialmente disponível pela Huntsman

- FR: uma embalagem retardante de chama

- PDMS : um PDMS modificado por vinila

- Carga: uma carga mineral não retardante, silicato hidróxido de magnésio

EXEMPLO

[51] Um TPU (IROGRAN A 85P) comercialmente disponível foi misturado intimamente usando uma preparação com retardantes de chamas, carga e PDMS modificado, cujo tipo e quantidade são fornecidos na Tabela 1 a seguir, fundido e processado em um granulado. Os granulados foram colocados em uma extrusora e com esta mistura foi extrusada uma blindagem que possui uma espessura de 1 mm sobre um cerne multifilamentado de cabo de 0,78 mm de diâmetro.

[52] Dez cabos da mesma composição e projeto assim produzidos foram sujeitos ao UL VW-1 Vertical- Wire Flame Test (UL 1581). Este é um teste em pequena escala conduzido em um comprimento simples de fio de aproximadamente 61 cm (24 polegadas). A fonte da chama é um queimador de Tirrill (similar a um bico de Bunsen) com um rendimento de calor de aproximadamente 3000 BTU/hora. A chama é aplicada durante 15 segundos e é então reaplicada 4 vezes mais. O período entre as aplicações é de 15 segundos quando o corpo de prova cessa de queimar dentro de 15 segundos ou a duração da combustão do corpo de prova em que esta persiste durante

um tempo maior do que 15 segundos. Se a amostra queimar durante um tempo maior do que 60 segundos depois de qualquer aplicação ou se a marca indicadora ou batedor de algodão for submetida à combustão durante o teste ou se a marca indicadora for submetida à combustão ou tostada mais do que 25 %, o cabo falha no teste.

[53] Os resultados são fornecidos na Tabela 1.

[54] Estes resultados demonstram que somente quando as quantidades de PDMS modificado dentro da faixa reivindicada juntamente com o retardante de incêndio forem usadas as amostras passam pelo teste de gotejamento (amostras 7 a 9). Por adição posterior de carga mineral (amostra 17 a 19) também passou o teste da queima da marca.

Nº da Amostra	TPU	FR	PDMS	Carga	Após queima (sec)	Gotejamento (% que passa)	Marca queimando (% que passa)
1 (Comp)	100	0	0	0	65	0	0
2 (Comp)	99,5	0	0,5	0	67	0	0
3 (Comp)	99	0	1	0	> 80	0	0
4 (Comp)	95	0	5	0	> 80	0	0
5 (Comp)	90	0	10	0	> 80	0	0
6 (Comp)	70	30	0	0	10	50	100
7	69,75	30	0,25	0	17	75	100
8	69,5	30	0,5	0	48	100	100
9	69,25	30	0,75	0	59	100	100
10 Comp	90	0	0	10	42	0	0
11 Comp	89,5	0	0,5	10	65	0	0
12 Comp	89	0	1	10	57	0	0
13 Comp	80	0	0	20	58	0	0
14 Comp	79,5	0	0,5	20	59	0	0
15 Comp	79	0	1	20	105	0	0
16 Comp	64	30	0	6	15	75	100
17	63,75	30	0,25	6	10	100	100
18	63,5	30	0,5	6	6	100	100
19	63,25	30	0,75	6	7	100	100
20	63,1	30	0,9	6	14	100	80
21 (Comp)	63	30	1	6	20	100	70
22 (Comp)	59	30	5	6	27	100	50

REIVINDICAÇÕES

1. Composição termoplástica retardante de chama compreendendo:

- (a) pelo menos um polímero de poliuretano termoplástico;
- (b) pelo menos um retardante de chama e
- (c) polissiloxano modificado pela introdução, preferencialmente na extremidade da cadeia principal, de grupos funcionais tais como vinila, metacrilato e/ou epóxi,

caracterizada pelo fato de que o polissiloxano modificado está presente em uma quantidade de 0,25 a 0,75 % em peso com base na composição total.

2. Composição termoplástica retardante de chama de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polissiloxano é modificado pela introdução de grupos vinila.

3. Composição termoplástica retardante de chama de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o polissiloxano é um polidimetilssiloxano modificado pela introdução de grupos funcionais.

4. Composição termoplástica retardante de chama de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o retardante de chama está presente em uma quantidade de 2 a 70 %, de preferência de 10 a 60 % em peso com base na composição total.

5. Composição termoplástica retardante de chama de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que também está presente pelo menos uma carga mineral não retardante de chama.

6. Composição termoplástica retardante de chama de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que a dita carga mineral está presente em uma quantidade de 1 a 20 %, de preferência de 1 a 10 % em peso com base na composição total.

7. Composição termoplástica retardante de chama de acordo com as reivindicações 5 ou 6, caracterizada pelo fato de que a dita carga mineral é carbonato ou (hidróxido) silicato de cálcio.

8. Composição termoplástica retardante de chama de acordo com qualquer uma das reivindicações, caracterizada pelo fato de que o dito polímero termoplástico de poliuretano é preparado por reação de um poliisocianato com um poliéster com terminação hidroxila ou com um poliéter com terminação hidroxila ou com um policarbonato com terminação hidroxila ou mistura dos mesmos na presença de um ou mais extensores de cadeia.

9. Uso da composição termoplástica retardante de chama como definida em qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de ser como isolante térmico para condutores elétricos ou como camisa para condutores elétricos em aplicações para construção de fios e de cabos.

10. Construção de fio e de cabo compreendendo

(a) pelo menos um condutor de metal em que o dito condutor é isolado com um material polimérico não condutor;

(b) opcionalmente uma camisa retardante à chama que recobre o dito condutor de metal isolado, caracterizada pelo fato de que o dito material polimérico não condutor é uma composição termoplástica como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

11. Construção de fio e cabo compreendendo

(a) pelo menos um condutor de metal em que o dito condutor é isolado com um material polimérico não condutor;

(b) uma camisa retardante à chama que recobre o dito condutor de metal isolado, caracterizada pelo fato de que a dita camisa é uma composição termoplástica como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

12. Construção de fio e cabo de acordo com a reivindicação 11 caracterizado pelo fato de que o dito material polimérico não condutor é uma composição termoplástica como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.